

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011407347 **Image available**

WPI Acc No: 1997-385254/199735

XRAM Acc No: C97-123528

XRPX Acc No: N97-320740

Nano-crystalline composite for hydrogen@ storage for e.g. hydrogen powered vehicle - comprises mixture of high and low temperature hydrogen@ carriers comprising metal or metal alloy hydride(s)

Patent Assignee: HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); UNIV MCGILL (UYMC-N)

Inventor: BOILY S; HUOT J; SCHULZ R; STROM-OLSEN J; ZALUSKA A; ZALUSKI L

Number of Countries: 021 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9726214	A1	19970724	WO 97CA35	A	19970117	199735 B
EP 874781	A1	19981104	EP 97900515	A	19970117	199848
			WO 97CA35	A	19970117	
CN 1208392	A	19990217	CN 97191751	A	19970117	199926
US 5906792	A	19990525	US 96587588	A	19960119	199928
JP 2000503292	W	20000321	JP 97525555	A	19970117	200025
			WO 97CA35	A	19970117	
EP 874781	B1	20010411	EP 97900515	A	19970117	200121
			WO 97CA35	A	19970117	
DE 69704547	E	20010517	DE 604547	A	19970117	200135
			EP 97900515	A	19970117	
			WO 97CA35	A	19970117	
CA 2242555	C	20021015	CA 2242555	A	19970117	200282
			WO 97CA35	A	19970117	

Priority Applications (No Type Date): US 96587588 A 19960119

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; DE 4405497; EP 671357; JP 2240225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9726214	A1	E	24	C01B-003/00	
Designated States (National): CA CN JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 874781	A1	E			Based on patent WO 9726214
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
US 5906792	A			C01B-006/24	
JP 2000503292	W		27	C01B-003/00	Based on patent WO 9726214
EP 874781	B1	E		C01B-003/00	Based on patent WO 9726214
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
DE 69704547	E			C01B-003/00	Based on patent EP 874781
Based on patent WO 9726214					
CA 2242555	C	E		B22F-001/00	Based on patent WO 9726214

Abstract (Basic): WO 9726214 A

Nanocrystalline composite for H₂ storage comprises: (a) 70 - 95 wt. % of a first H₂ carrier, or high temperature metal hydride of Mg, Mg₂Ni or Be and Li alloys, with a high storage capacity, requiring high temperatures for absorption/desorption (I); and (b) 5 - 30 wt. % of a second H₂ carrier, or low temperature metal hydride of FeTi, LaNi₅, Nb, V, Na, Cs, Mn or Pd, with a high storage capacity, requiring low temperatures for absorption/desorption (II). (I) and (II) are in contact, in the form of nanocrystalline powders.

USE - The composite is used especially as an H₂ supply source for H₂-fuelled vehicles.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ADVANTAGE - combination of (I) and (II) allows multi-stage hydrogenation/dehydrogenation. (II) is effective to desorb H₂ on cold startup, and (I) is then effective at higher operating temperatures. When the engine is switched off, desorption from (I) may continue, which is adsorbed by (II), ready for the next startup.

Dwg.1/3

Title Terms: NANO; CRYSTAL; COMPOSITE; HYDROGEN; STORAGE; HYDROGEN; POWER; VEHICLE; COMPRISE; MIXTURE; HIGH; LOW; TEMPERATURE; HYDROGEN; CARRY; COMPRISE; METAL; METAL; ALLOY; HYDRIDE

Derwent Class: E36; J06; M26; P53; X16

International Patent Class (Main): B22F-001/00; C01B-003/00; C01B-006/24

International Patent Class (Additional): B01J-020/04; C22C-001/00;

C22C-045/00; H01M-008/06

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A02; J06-B06; M26-B

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C

Chemical Fragment Codes (M3):

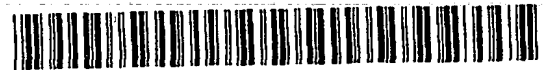
01 C101 C550 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N104 N512 N513 Q469 R01532-P

Derwent Registry Numbers: 1532-P

Specific Compound Numbers: R01532-P

?

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑨7 **EP 0 874 781 B 1**

⑩ **DE 697 04 547 T 2**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 01 B 3/00
H 01 M 8/06
C 22 C 45/00

- | | | |
|----|---|----------------|
| ②1 | Deutsches Aktenzeichen: | 697 04 547.1 |
| ⑧6 | PCT-Aktenzeichen: | PCT/CA97/00035 |
| ⑨5 | Europäisches Aktenzeichen: | 97 900 515.4 |
| ⑧7 | PCT-Veröffentlichungs-Nr.: | WO 97/26214 |
| ⑧6 | PCT-Anmeldetag: | 17. 1. 1997 |
| ⑧7 | Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: | 24. 7. 1997 |
| ⑨7 | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 4. 11. 1998 |
| ⑨7 | Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 11. 4. 2001 |
| ④7 | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 11. 4. 2002 |

DE 697 04 547 T 2

- ③0 Unionspriorität:
587588 19. 01. 1996 US
- ⑦3 Patentinhaber:
Hydro-Québec, Montréal, Québec, CA; McGill
University, Montreal, Quebec, CA
- ⑦4 Vertreter:
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München
- ⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

- ⑦2 Erfinder:
SCHULZ, Robert, Ste-Julie, CA; BOILY, Sabin,
Montreal, CA; HUOT, Jacques, Ste-Julie, CA;
STROM-OLSEN, John, Westmount, CA; ZALUSKI,
Leszek, Montreal, CA; ZALUSKA, Alicja, Montreal,
CA

⑤4 **NANOKRISTALLINER VERBUNDSTOFF ZUR WASSERSTOFFSPEICHERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 04 547 T 2

29.05.01

97 900 515.4

EP 0 874 781

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

a) Bereich der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen nanokristallinen Verbundstoff zur Verwendung bei der Speicherung von Wasserstoff.

Die Erfindung betrifft ebenso Verfahren zur Herstellung solcher Verbundstoffe und deren Verwendung.

b) Kurze Beschreibung des Standes der Technik

Die Hauptgründe für die Entwicklung und Verwendung eines Verbundstoffes liegen im Wesentlichen darin, (1) einen Vorteil aus den einzigartigen Eigenschaften jeder Komponente des Verbundstoffes zu ziehen und (2) von dessen komplexer (Mehrfachkomponenten-)Mikrostruktur zu profitieren.

Im Falle eines Verbundstoffes zur Verwendung bei der Wasserstoffspeicherung liegt der Grund für die Kombination von zwei oder mehr Wasserstoffträgern im Wesentlichen darin, in der Lage zu sein, die Hydrierungs-/Dehydrierungseigenschaften des resultierenden Verbundstoffes so zu modifizieren, dass ein weiterer Bereich von Betriebsbedingungen zur Verfügung gestellt wird.

Obwohl eine große Vielzahl an Wasserstoffträgern existiert, die überwiegend aus Metallhydriden bestehen, die bei Temperaturen im Bereich von -40 °C bis 500 °C arbeiten, gibt

es keinen geeigneten Wasserstoffträger, der optimale Hydrierungsbedingungen zusammen mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität zur Verfügung stellt. Im Falle eines mit Wasserstoff betriebenen Fahrzeugs würden solche "optimalen" Hydrierungsbedingungen beispielsweise in der Fähigkeit bestehen, Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa 150 °C zu absorbieren/desorbieren, während eine "hohe" Wasserstoffspeicherkapazität die Fähigkeit des Trägers darstellen würde, mehr als drei Gew.-% Wasserstoff zu speichern.

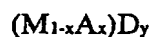
Bis jetzt gibt es keinen Wasserstoffträger, der beiden Anforderungen gerecht werden kann. In der Tat haben alle Wasserstoffträger, die bei Temperaturen unterhalb von 100 °C arbeiten können, eine auf Gewicht bezogene Wasserstoffspeicherkapazität, die zu niedrig ist, um im Transport effektiv zu sein. Beispielsweise hat FeTi eine Speicherkapazität von 1,9 Gew.-%, während LaNi₅ eine Kapazität von 1,3 Gew.-% aufweist. Andererseits benötigen alle Wasserstoffträger, die eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität aufweisen, wie z.B. Mg₂Ni mit einer Kapazität von 3,6 Gew.-% oder Mg mit einer Kapazität von 7,65 Gew.-%, Temperaturen von mehr als 300 °C für Hydrierungs-/Dehydrierungszyklen. Natürlich senkt das Erfordernis für eine hohe Temperatur (üblicherweise im Bereich von 300 bis 400 °C) bezüglich der Absorption/Desorption die Effizienz bzw. Wirksamkeit solcher Träger und hemmt die mögliche Entwicklung und Verwendung von Fahrzeugen, die Wasserstoff als Brennstoff verwenden.

In WO-A-96/23906, veröffentlicht am 08.08.1996, und EP-A-671,357, veröffentlicht am 13.09.1995, beide im Namen des gleichen Rechtsnachfolgers, wird eine neue Generation von Wasserstoffträgern offenbart, die aus nanokristallinen Metallhydridpulvern bestehen, welche einen Katalysator beinhalten oder auch nicht.

Insbesondere offenbart EP-A-671,357 ein Pulver einer Legierung von Ni und Mg, La, Be oder Ti, bestehend aus Kristalliten mit einer Korngröße von weniger als 100 nm und bevorzugt weniger als 30 nm und einer kristallinen Struktur, die die Wasserstoffabsorption ermöglicht. Dieses Pulver wird bevorzugt durch mechanisches Mahlen bzw. mechanische

Pulverisierung erhalten und kann aus Kristalliten von Mg_2Ni -, $LaNi_5$ - oder von Be- oder Li-Legierungen auf Ni-Basis bestehen. Es ist insbesondere verwendbar bzw. nützlich für die Speicherung und den Transport von Wasserstoff, da es keine oder nur eine einzige Aktivierungsbehandlung bei niedriger Temperatur benötigt, um Wasserstoff zu absorbieren, und dessen Wasserstoffabsorptions- und -diffusionskinetik ist schnell.

WO-A-96/23906 offenbart ein sehr leichtgewichtiges, auf Mg und Be basierendes Material, das die Fähigkeit aufweist, Wasserstoff reversibel mit sehr guter Kinetik zu speichern. Dieses Material weist folgende Formel auf:



wobei:

- M Mg, Be oder eine Kombination von diesen ist;
- A ein Element ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B, C und F;
- D ein Metall ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir und Pt (bevorzugt Pd);
- x eine Zahl im Bereich von 0 bis 0,3 ist; und
- y eine Zahl im Bereich von 0 bis 0,15 ist.

Dieses Material liegt in der Form eines Pulvers mit Partikeln der Formel $M_{1-x}A_x$ gemäß der obigen Definition vor, wobei jedes Partikel aus nanokristallinen Körnern mit einer durchschnittlichen Größe von 3 bis 100 nm oder mit einer Nanoschichtstruktur mit einem Schichtabstand bzw. -intervall von 3 bis 100 nm besteht. Einige dieser Partikel weisen Cluster des Metalls D mit einer durchschnittlichen Größe im Bereich von 2 bis 200 nm auf, die an ihnen angebracht sind.

Die nanokristallinen Pulver, die sowohl in der obigen internationalen wie auch europäischen Anmeldung offenbart werden, überwinden die meisten Nachteile der herkömmlichen Hydride; dazu gehören:

- die Vergiftungsprobleme durch Oxidation;
- das Erfordernis einer Aktivierung; und
- eine zu langsame Kinetik der Hydrierung/Dehydrierung.

Letzterer Punkt ist essenziell, da es eine hervorragende Kinetik der Wasserstoffaufnahme ermöglicht, die effektive Arbeitstemperatur z.B. von Hydriden auf Mg-Basis signifikant auf einen Bereich zu senken, der für herkömmliche, polykristalline Materialien nicht zugänglich ist (z.B. 200 bis 250 °C).

Trotz der oben erwähnten Vorteile benötigen viele potenzielle Anwendungen für Wasserstoffträger, insbesondere Metallhydride, eine kalte Inbetriebnahme der mit Wasserstoff betriebenen Vorrichtungen, was Raumtemperatur für den Start des Verfahrens bedeutet, mit der Möglichkeit, allmählich zu höheren Temperaturen zu wechseln, wenn sich die Vorrichtung erwärmt.

DE-A-44 05 497, veröffentlicht am 25.08.94, und ihr US-Gegenpart US-A-5,536,586 offenbaren ein Verbundstofflegierungsmaterial für die Wasserstoffspeicherung, umfassend einen Kern aus einer Wasserstoffspeicherungslegierung auf Mg-Basis, der mit einem amorphen Material wie Zr, Ni oder Zr, Ni, Co beschichtet ist. Die Beschichtung ist über Diffusionsverbindungen, durchgeführt bei hoher Temperatur, an den Kern gebunden. Von solcher Wärmebehandlung ist bekannt, dass sie die Kristallinität des Kerns beeinflusst.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung hat es sich zur Aufgabe gemacht, ein neues Produkt, nachfolgend als "nanokristalliner Verbundstoff" bezeichnet, bereitzustellen, das alle Vorteile der

oben erwähnten nanokristallinen Hydride aufweist, aber das es auch ermöglicht, das Hydrierungs-/Dehydrierungsverhalten zu "designen", um einer bestimmten Spezifikation bzw. Anforderung gerecht zu werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen nanokristallinen Verbundstoff, der insbesondere für die Wasserstoffspeicherung verwendbar ist, dieser in Kombination umfassend:

70 bis 95 Gew.-% zumindest eines ersten Wasserstoffträgers, nachfolgend "Hochtemperaturmetallhydrid" genannt, der eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, aber hohe Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt, und

5 bis 30 Gew.-% zumindest eines zweiten Wasserstoffträgers, nachfolgend "Niedrigtemperaturmetallhydrid" genannt, der eine niedrige Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, jedoch keine hohen Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt,

wobei Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydrid in Kontakt miteinander sind.

In Übereinstimmung mit der Erfindung besteht der Verbundstoff aus separaten nanokristallinen Partikeln des Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydrids.

Der Begriff "nanokristallin", wie er hierin verwendet wird, bedeutet, dass die Partikel nanokristalline Körner mit einer durchschnittlichen Größe von 3 bis 100 nm oder eine Nanoschichtstruktur mit einem Schichtabstand von 3 bis 100 nm aufweisen.

Die Hochtemperaturmetallhydride können aus Mg, Mg₂Ni oder deren Legierungen mit anderen Elementen, Be-Legierungen und Li-Legierungen bestehen, während das Niedrigtemperaturmetallhydrid aus Legierungen wie FeTi und LaNi₅ oder aus Metallen wie Nb, V, Mn und Pd bestehen können.

Wie verstanden werden kann, besteht die Hauptidee der Erfindung darin, zumindest zwei unterschiedliche Arten von Metallhydriden zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen arbeiten, wodurch mehrstufige Hydrierungs-/Dehydrierungszyklen ermöglicht werden.

Das Niedrigtemperaturmetallhydrid (z.B. FeTi oder LaNi₅) ist für die kalte Inbetriebnahme der Vorrichtung verantwortlich, wenn der erfindungsgemäße Verbundstoff als eine Brennstoffquelle verwendet wird. Dieses Niedrigtemperaturmetallhydrid stellt nur 30 % des Gesamtgewichts des Verbundstoffs dar, und es reduziert die Gesamtwasserstoffspeicherkapazität des Systems nicht wesentlich. Es setzt Wasserstoff bei Raumtemperatur frei, wenn nur der Wasserstoffdruck in dem Behälter niedriger ist als ein bestimmter Wert (z.B. weniger als 5 Bar). Der anfänglich desorbierte Wasserstoff kann sofort für Verbrennungszwecke verwendet werden.

Nachdem die Vorrichtung in Betrieb genommen wurde, insbesondere wenn es sich bei der Vorrichtung um einen Verbrennungsmotor wie den Motor eines Autos handelt, werden ausreichend hohe Temperaturen durch dieselbe geliefert, um die Desorption aus dem Hochtemperaturmetallhydrid (Mg, Mg₂Ni oder deren Legierungen mit anderen Elementen), welches die andere Komponente des Verbundstoffs darstellt, fortzuführen.

Während des Abkühlens der Vorrichtung, nachdem diese ausgeschaltet wurde, hat die Kombination von zwei unterschiedlichen Metallhydriden ebenso einen zusätzlichen Vorteil. Die Desorption aus dem Hochtemperaturhydrid kann nach dem Ausschalten der Vorrichtung weiterhin anhalten, wenn die Temperatur nicht sofort reduziert wird. In solch einem Fall wird jeglicher Überschuss von ungenutztem Wasserstoffgas durch das Niedrigtemperaturhydrid, das in Kontakt mit dem Hochtemperaturmetallhydrid ist, im Verlauf des Abkühlens absorbiert, was die nächste kalte Inbetriebnahme der Vorrichtung ermöglicht.

In der obigen Beschreibung wurde Bezug genommen auf die Versorgung eines mit Wasserstoff betriebenen Automotors als eine potenzielle Anwendung der Erfindung. Natürlich sollte man es dahingehend verstehen, dass solch eine Anwendung nicht die einzige ist, da die gleichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verbundstoffes auch Wärmepumpen, Generatoren und ähnlichem zugute kommen können.

Die Erfindung, ihre Herstellungsverfahren und ihre Verwendung und Vorteile werden beim Lesen der folgenden, nicht einschränkenden detaillierten Beschreibung eingehender verstanden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

In den beigefügten Zeichnungen:

- Abb. 1 ist eine schematische Querschnittszeichnung einer erfindungsgemäßen nanokristallinen Legierung in Form von komprimierten Schichten nanokristalliner Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydride;
- Abb. 2 ist eine schematische Querschnittszeichnung einer erfindungsgemäßen nanokristallinen Legierung in Form eines Kerns aus einem Hochtemperaturmetallhydrid, beschichtet mit einer Oberflächenschicht eines Niedrigtemperaturmetallhydrids; und
- Abb. 3 ist ein Diagramm, das den prozentualen Gewichtsanteil von Wasserstoff angibt, der in einem nanokristallinen Verbundstoff von Mg und FeTi als Funktion der Zeit bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200 °C bei einem Druck von 9 Bar absorbiert ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Wie vorstehend erwähnt, ist der erfindungsgemäße nanokristalline Verbundstoff insofern besonders nützlich für die Wasserstoffspeicherung, da er optimale Hydrierungsbedingungen zusammen mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität zur Verfügung stellt.

Dieser Verbundstoff besteht aus zwei oder mehr Komponenten, umfassend:

- a) zumindest einen ersten Wasserstoffträger, nachfolgend als "Hochtemperaturmetallhydrid" bezeichnet, der auf Gewicht bezogen eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, aber hohe Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt; und
- b) zumindest einen zweiten Wasserstoffträger, nachfolgend als "Niedrigtemperaturmetallhydrid" bezeichnet, der auf Gewicht bezogen eine niedrige Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, jedoch keine hohen Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt.

Als Hochtemperaturmetallhydrid kann Mg oder Mg_2Ni verwendet werden. Beide Materialien sind in der Lage, eine hohe Menge an Wasserstoff zu absorbieren (3,6 Gew.-% im Falle von Mg_2Ni ; 7,65 Gew.-% im Falle von Mg), allerdings nur bei hohen Temperaturen (mehr als 200 °C). Verwendet werden können auch Be- und Li-Legierungen.

Als Niedrigtemperaturmetallhydrid können Legierungen wie FeTi oder $LaNi_5$ oder Metalle wie Nb, V, Mn und Pd verwendet werden. All diese Materialien sind in der Lage, Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 100 °C zu absorbieren und desorbieren, allerdings in viel geringeren Mengen, in Gew.-%, als Mg oder Mg_2Ni . FeTi kann beispielsweise bis zu 1,9 Gew.-% Wasserstoff absorbieren, wohingegen $LaNi_5$ nur bis zu 1,3 Gew.-% Wasserstoff absorbieren kann.

Gemäß einem sehr wichtigen Gesichtspunkt der Erfindung müssen das Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydrid in direktem Kontakt miteinander sein, und jedes von ihnen muss in der Form eines nanokristallinen Pulvers oder einer nanokristallinen Schicht vorliegen. Diese nanokristalline Struktur ist wesentlich dafür, das erwartete Verhalten in Hydrierungs-/Dehydrierungszyklen zu erhalten. In der Tat wird eine sehr gute Kinetik durch erhöhte Wasserstoffdiffusion an Korngrenzen und Defekten erhalten.

Jedes dieser Pulver kann direkt aus Metallklötzen erhalten werden. Diese direkte Herstellung kann gemäß der Offenbarung in den oben erwähnten WO-A-96/23906 und EP-A-671,357 durchgeführt werden.

Insbesondere kann solch eine direkte Herstellung in einer sehr einfachen, aber auch effizienten Weise durchgeführt werden, indem ein Pulver des Metalls, das zu einer nanokristallinen Form reduziert werden soll, oder ein Gemisch von Pulvern zweier unterschiedlicher Metalle wie Ni und Mg in ausgewählten Mengen, um die gewünschte Zusammensetzung zu erhalten, bei Raumtemperatur unter einer inerten Atmosphäre lediglich zermahlen wird. Um effizient zu sein, muss dieses Mahlen unter hochenergetischen Bedingungen für mehrere Stunden, üblicherweise 20 Stunden für die Reduzierung der Partikelgröße des Metalls auf den gewünschten Wert und 30 bis 40 Stunden für die Bildung einer Metalllegierung und die Reduzierung deren Partikelgröße auf den gewünschten Wert, durchgeführt werden. Dieses Mahlen ermöglicht die Herstellung der gewünschten Legierung aus Pulvern von Ni und des anderen Metalls durch mechanisches Legieren und reduziert gleichzeitig die Kristallgröße auf den gewünschten Wert.

Von einem praktischen Standpunkt aus betrachtet, kann dieses intensive Mahlen mit einer hochenergetischen Kugelmühlenvorrichtung durchgeführt werden. Bezüglich beispielhafter Kugelmühlenvorrichtungen kann Bezug genommen werden auf diejenigen, die unter den Marken SPE 8000, FRITCH und ZOZ verkauft werden.

Werden Pulver verschiedener Metalle verwendet, führt ein intensives Zermahlen unter einer inerten Atmosphäre (wie Argon) dazu, dass die unterschiedlichen Metalle reagieren, während die Pulver gemahlen werden, und führt zu der Bildung der entsprechenden kristallinen Legierungspartikel. Das ist insbesondere interessant, da dies die direkte Synthese von Legierungen, wie z.B. Mg_2Ni , die normalerweise sehr schwierig zu erhalten sind durch Schmelzen und Abkühlen, im Festkörperzustand ermöglicht.

Um die Qualität und Effizienz der erfindungsgemäß verwendeten, nanokristallinen Pulver weiter zu verbessern, kann und sollte bevorzugt eine kleine Menge von üblicherweise 1 Gew.-% eines Materials auf die Oberfläche der nanokristallinen Partikel aufgebracht werden, das in der Lage ist, die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls zu katalysieren, wie z.B. Palladium. Dieses Material kann in einer sehr einfachen Weise durch Mahlen der synthetisierten nanokristallinen Partikel mit einem Pulver des Katalysatormaterials über eine kürzere Zeitspanne aufgebracht werden. Dieses nachfolgende Mahlen verursacht, dass Cluster des Katalysators, wie Palladium, auf der Oberfläche der kristallinen Partikel abgeschieden werden. Es ist allerdings obligatorisch, dass dieses zusätzliche Mahlen nicht zu lange dauert, da ansonsten eine neue intermetallische Legierung gebildet werden könnte.

Nachdem jedes der Pulver der Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydride hergestellt wurde, müssen diese miteinander kombiniert werden, um den gewünschten nanokristallinen Verbundstoff zu bilden.

In Übereinstimmung mit einer ersten Ausführungsform der Erfindung kann der Verbundstoff durch Vermischen der Pulver der Niedrigtemperatur- und Hochtemperaturmetallhydride und durch Komprimieren des resultierenden Gemisches bei Raumtemperatur oder tiefer Temperatur hergestellt werden. Dieser Komprimierungsschritt ist aus zwei Gründen wichtig. Zuerst stellt er sicher, dass beide Metallhydride in direktem Kontakt sind. Dies ist wichtig, da das Niedrigtemperaturhydrid einen katalytischen Effekt auf die Absorption des Hochtemperaturhydrids ausübt. Außerdem verhindern die Partikel des Niedrigtemperatur-

hydrids das Sintern des Hochtemperaturhydrids bei erhöhten Temperaturen. Die Hochtemperaturhydride basieren üblicherweise auf Mg und sind gegenüber Sintern bei erhöhten Temperaturen empfindlich. Dies ist ein Nachteil, da Sintern die aktiven Oberflächen und Grenzflächen, die für die Wasserstoffabsorption/-desorption zugänglich sind, reduziert. Dieser Nachteil wird teilweise überwunden auf Grund der Anwesenheit des Niedrigtemperaturhydrids im Verbundstoff.

Das Vermischen (oder die Beimischung) der beiden Pulver kann in der gleichen Mahlvorrichtung durchgeführt werden, die für deren Herstellung verwendet wurde, und kann mit einem zusätzlichen Mahlschritt kombiniert werden, um die Größe der Partikel weiter zu reduzieren.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass sich dieses Herstellungsverfahren wesentlich von demjenigen unterscheidet, das von Liang Guoxian et al. in deren Artikel mit dem Titel "Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics of Mechanically Milled Mg-35 wt% FeTi_{1.2} Powders" (Journal of Alloys and Compounds, 223, (1995), 111-114) offenbart wurde. In dem in diesem Artikel offenbarten Verfahren wird die FeTi-Legierung zuerst durch Lichtbogenschmelzen hergestellt und zu einem Pulver von weniger als 80 mesh zerkleinert. Dann wird dieses Pulver mit einem Mg-Pulver gemischt und das resultierende Gemisch wird einem "intensiven" mechanischen Mahlen in einer Reibkugelmühle unter einer inerten Atmosphäre unterzogen. Das resultierende Produkt liegt in der Form von nanokristallinen Partikeln vor, ist aber kein Gemisch von separaten Partikeln der ursprünglichen Mg- und FeTi-Pulver, wie es in der vorliegenden Erfindung erhalten wird und tatsächlich erforderlich ist. In dem Verfahren von Liang Guoxian et al. bestehen die resultierenden Partikel im Wesentlichen aus einer Legierung von Mg, Fe und Ti, da während des Mahlschritts, der bezüglich der ursprünglich nicht in einer nanokristallinen Form vorliegenden Pulver durchgeführt wird, eine Zwischendiffusion zwischen diesen Pulvern stattfindet (dieser Mechanismus ist in der Tat der gleiche wie derjenige, der verwendet wird,

um die nanokristallinen Legierungspulver herzustellen, die in den oben erwähnten EP-A-671,357 und WO-A-96/23906 offenbart werden).

Selbst wenn in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung das Gemisch der nanokristallinen Pulver von Hochtemperatur- und Niedrigtemperaturmetallhydriden einem zusätzlichen Mahlschritt unterzogen wird, wird sich dieser von dem unterscheiden, was durch Liang Guoxian et al. offenbart wurde. Wenn die als Ausgangsmaterialien verwendeten Pulver bereits in einer nanokristallinen Form vorliegen, wird weiteres Mahlen keine Zwischendiffusion der Legierungen und/oder des Metalls verursachen, wie es stattfindet, wenn man von herkömmlichen kristallinen Partikeln ausgeht. Tatsächlich wird in der Erfindung nur eine feine Dispersion nanokristalliner Partikel erhalten, mit keiner oder nur einer sehr geringen Modifikation der physikalischen Eigenschaften jedes Materials.

Sofern sich diese erste Ausführungsform als wirksam erwiesen hat (vgl. das folgende Beispiel), wurde auch festgestellt, dass mit dieser Art von Verbundstoff aus vermischten Pulvern Wasserstoff in dem Hochtemperaturmetallhydrid während der Desorption bei tiefer Temperatur "eingefangen" werden kann. Um einen solchen Nachteil zu vermeiden und sicherzustellen, dass in dem Niedrigtemperaturmetallhydrid immer eine ausreichende Menge an Wasserstoff vorliegt, wäre es ratsam, dass das Niedrigtemperaturmetallhydrid (viz. LaNi_5 , FeTi , ...) das Hochtemperaturmetallhydrid (viz. Mg , Mg_2Ni) umgibt und beinhaltet.

Folglich kann der Verbundstoff in Übereinstimmung mit einer zweiten Ausführungsform der Erfindung so hergestellt werden, dass er eine Sandwichstruktur bildet, umfassend eine innere Schicht aus komprimiertem nanokristallinem Pulver eines Hochtemperaturmetallhydrids, wie z.B. Mg , das zwischen zwei gegenüber liegenden äußeren Schichten komprimiert wird, von denen jede aus komprimiertem nanokristallinem Pulver eines Niedrigtemperaturmetallhydrids, wie z.B. LaNi_5 , besteht. Diese Ausführungsform wird in Abb. 1 der beigefügten Zeichnungen gezeigt.

Die in Abb. 1 gezeigte Sandwichstruktur kann erhalten werden, indem eine bestimmte Menge an nanokristallinem LaNi₅-Pulver in die Matrix einer Form gegossen wird und die so gegossene Menge einem leichten Druck ausgesetzt wird, um eine erste Schicht zu bilden. Dann wird die Form geöffnet, und eine Menge eines nanokristallinen Mg-Pulvers wird auf die erste Schicht gegossen und gepresst, um eine zweite Schicht auf der ersten zu bilden. Vorteilhafterweise kann ein elektrischer Widerstand zusammen mit dem Mg-Pulver in die Form eingefügt werden, so dass sie in derselben eingebettet bzw. eingelagert ist, wie in Abb. 1 gezeigt wird. Schließlich wird die Form wieder geöffnet, und eine weitere Menge an nanokristallinem LaNi₅-Pulver wird in die Form auf die zweite komprimierte Schicht gegossen und zu einer dritten Schicht oben auf der zweiten gepresst.

Der resultierende Verbundstoff liegt in der Form eines Sandwich-"Panels" vor, enthaltend einen Kern aus einem Hochtemperaturmetallhydrid, der zwischen zwei äußeren Schichten des Niedrigtemperaturmetallhydrids eingezwängt ist.

Bei der Anwendung ermöglicht die Absenkung des äußeren Drucks, der diese Zusammensetzung umgibt, die sofortige Desorption und Freisetzung des Wasserstoffs, der in den äußeren LaNi₅-Schichten enthalten ist. Dies ermöglicht die Inbetriebnahme der Maschine. Sobald diese beginnt, sich zu erwärmen, werden deren Wärme und elektrische Energie, erzeugt durch einen mit ihr verbundenen Drehstromgenerator, verfügbar, um den Kern aus Mg zu erwärmen und es so zu ermöglichen, dass der Wasserstoff, der in einer größeren Menge in diesem Kern enthalten ist, desorbiert wird.

In Übereinstimmung mit einer dritten Ausführungsform der Erfindung kann eine weitere Art von effektivem, nicht homogenen, nanokristallinen Verbundstoff in solch einer Weise hergestellt werden, dass jedes Partikel in der Form eines Kerns aus einem Hochtemperaturmetallhydrid, wie z.B. Mg₂Ni, vorliegt, der mit einer Oberflächenschicht eines Niedrigtemperaturmetallhydrids, wie z.B. LaNi₅, beschichtet ist. Diese dritte Ausführungsform wird in Abb. 2 der beigefügten Zeichnungen veranschaulicht.

Solch eine Struktur kann auf unterschiedliche Arten erhalten werden.

Eine erste besteht grundsätzlich darin, dass eine nanokristalline Mg_2Ni -Legierung durch hochenergetisches mechanisches Mahlen hergestellt wird, wie dies in EP-A-671,357 offenbart wird. Vorteilhafterweise sollte ein Katalysator den Ausgangsmetallpulvern zugegeben werden, um Katalysatorcluster auf der Oberfläche der resultierenden Legierung zu bilden, wie dies auch in der obigen Anmeldung offenbart wird. Im Verlaufe dieses Mahlschrittes wird auch zusätzliches Ni dem Gemisch zugegeben, um die Legierung mit Ni zu übersättigen. Dann wird reines La der Legierung zugegeben, und das resultierende Gemisch wird einem weiteren hochenergetischen Mahlen unterworfen. Da La im Metallzustand duktiler ist als die nanokristalline Legierung, wird es die Legierung beschichten. Nachdem dieses getan ist, werden die beschichteten Partikel einer thermischen Behandlung (Tempern) unterzogen. Dies verursacht, dass der Ni-Überschuss in der Legierung in Richtung der äußeren La-Beschichtung diffundiert und dann Partikel mit einem Mg_2Ni -Kern und einer äußeren $LaNi_3$ -Beschichtung bildet.

Ein anderer Weg, diese Struktur zu erhalten, bestünde darin, ein Gemisch von Mg-Partikeln mit Partikeln eines anderen Metalls, von dem bekannt ist, dass es bei tiefer Temperatur Wasserstoff absorbiert, wie Nb, V, Mn oder Pd, einem hochenergetischen mechanischen Mahlen zu unterziehen. Von diesen anderen Metallen ist bekannt, dass sie "natürlicherweise" nicht mischbar mit Mg sind. Allerdings wird durch solch ein hochenergetisches Mahlen eine übersättigte Lösung sowohl von Mg als auch des anderen Metalls gebildet. Nachfolgende Wärmebehandlung (Tempern) der Lösung verursacht, dass das andere Metall, z.B. Nb, in Richtung der äußeren Oberfläche der Partikel diffundiert, was zu Partikeln mit einem Zentralkern überwiegend aus Mg und einer äußeren Beschichtung überwiegend aus Nb führt. Die Temperatur sollte während des Temperns hoch genug gehalten werden, so dass während der Wärmebehandlung kein übermäßiges Kornwachstum stattfindet, wodurch die Mikrostruktur nanokristallin verbleibt.

Wie vorstehend erwähnt, kann der erfindungsgemäße nanokristalline Verbundstoff verwendet werden, um ein wasserstoffbetriebenes Fahrzeug zu betreiben. Ein Verbundstoff, der 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-%, eines Niedrigtemperaturwasserstoffträgers mit 95 bis 70 %, bevorzugt 80 Gew.-%, eines Hochtemperaturwasserstoffträgers kombiniert, ermöglicht beispielsweise die Inbetriebnahme eines kalten Motors Dank des Niedrigtemperaturmetallhydrids und folglich das Betreiben des Motors über eine lange Distanz auf Grund der hohen Speicherkapazität des Hochtemperaturmetallhydrids, das beginnt zu arbeiten und nützlich zu sein, sobald der Motor heiß ist. So wird für die gleiche Menge an wasserstoffabsorbierendem Medium eine viel bessere Wirksamkeit bzw. Effizienz erreicht.

Beispiel

Ein nanokristalliner Mg-FeTi-Verbundstoff wurde durch Mischen nanokristalliner Pulver von Mg und FeTi (70 Gew.-% bzw. 30 Gew.-%), hergestellt in einer hochenergetischen Kugelmühlenvorrichtung FRITCH, erzeugt. Während des Mischschritts, der in der gleichen Vorrichtung durchgeführt wurde, wurden 0,8 Gew.-% Palladium als ein Katalysator zugegeben.

Dann wurde das resultierende Gemisch zu einer Tablette komprimiert, die in der Reaktionskammer einer automatisierten Gastitrationsapparatur angebracht wurde. Die Reaktionskammer wurde evakuiert, und Wasserstoffgas wurde unter einem Druck von 9 Bar bei Raumtemperatur eingelassen. Temperaturzyklen wurden fortgeführt zwischen Raumtemperatur und einer Temperatur von 200 °C, um Absorption/Desorption der Legierung auf Mg-Basis zu erreichen.

Abb. 3 zeigt das Resultat dieses zweistufigen Hydrierungsverfahrens. FeTi absorbierte Wasserstoff bei Raumtemperatur und die Legierung auf Mg-Basis bei hoher Temperatur. Die Gesamtwasserstoffspeicherkapazität des Verbundstoffs betrug mehr als 4 Gew.-%.

29.05.01

97 900 515.4

16

EP 0 874 781

Patentansprüche

1. Nanokristalliner Verbundstoff zur Wasserstoffspeicherung, der Verbundstoff in Kombination umfassend:

70 bis 95 Gew.-% zumindest eines ersten Wasserstoffträgers, nachfolgend "Hochtemperaturmetallhydrid" genannt, der auf Gewicht bezogen eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, aber hohe Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt,

5 bis 30 Gew.-% zumindest eines zweiten Wasserstoffträgers, nachfolgend "Niedrigtemperaturmetallhydrid" genannt, der auf Gewicht bezogen eine niedrige Wasserstoffspeicherkapazität aufweist, jedoch keine hohen Temperaturen für die Wasserstoffabsorption und -desorption benötigt,

wobei das zumindest eine Hochtemperaturmetallhydrid und das zumindest eine Niedrigtemperaturmetallhydrid in gegenseitigem Kontakt sind;

dadurch gekennzeichnet, dass

der Verbundstoff aus separaten Nanoverbundstoffpartikeln von jedem von dem zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrid und dem zumindest einen Niedrigtemperaturmetallhydrid besteht und die nanokristallinen Partikel eine durchschnittliche Größe von 3 bis 100 nm aufweisen.

2. Nanokristalliner Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nanokristalline Pulver des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids in Beimischung mit dem nanokristallinen Pulver des zumindest einen Niedrigtemperaturmetallhydrids vorliegt und die beigemischten Pulver komprimiert werden.
3. Nanokristalliner Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nanokristalline Pulver des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids komprimiert wird und eine innere Schicht bildet, die zwischen zwei äußeren Schichten des ebenfalls komprimierten nanokristallinen Pulvers des zumindest einen Niedrigtemperaturmetallhydrids komprimiert wird.
4. Nanokristalliner Verbundstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die innere Schicht aus dem nanokristallinen Pulver des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids ein Heizelement beinhaltet.
5. Nanokristalliner Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nanokristalline Pulver des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids in Form von Kernen vorliegt, welche mit einer Oberflächenschicht des nanokristallinen Pulvers des zumindest einen Niedrigtemperaturmetallhydrids beschichtet sind.
6. Nanokristalliner Verbundstoff nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nanokristallinen Pulver des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids und des zumindest einen Niedrigtemperatur-

metallhydrids einen Wasserstoffdissoziationskatalysator umfassen.

7. Nanokristalliner Verbundstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus Pd-Clustern besteht.
8. Nanokristalliner Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in dem :

das zumindest eine Hochtemperaturmetallhydrid ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Mg, Mg₂Ni und deren Legierungen mit anderen Elementen, Be-Legierungen und Li-Legierungen;

das zumindest eine Niedrigtemperaturmetallhydrid ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus FeTi, LaNi₅, Nb, V, Mn und Pd.
9. Nanokristalliner Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die nanokristallinen Pulver sowohl des zumindest einen Hochtemperaturmetallhydrids als auch des zumindest einen Niedrigtemperaturmetallhydrids durch intensives Vermahlen hergestellt werden, welches in einer Hochenergie-Kugelmühlmaschine unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.

29.06.01

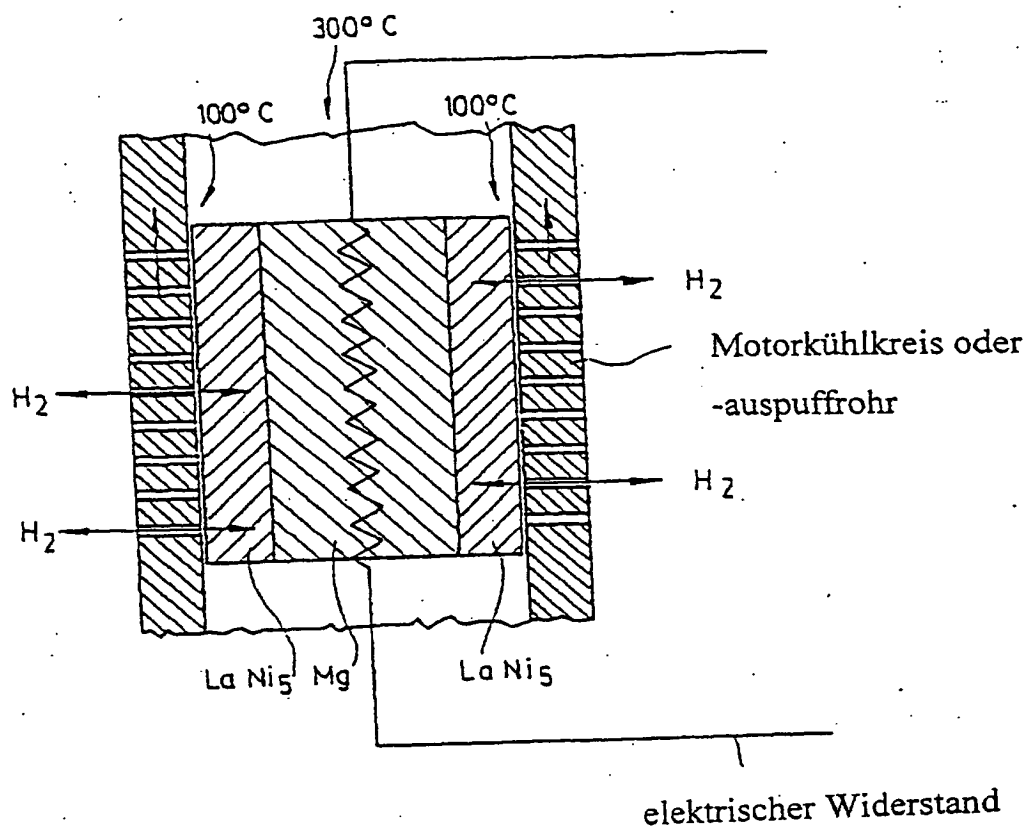


FIG. 1

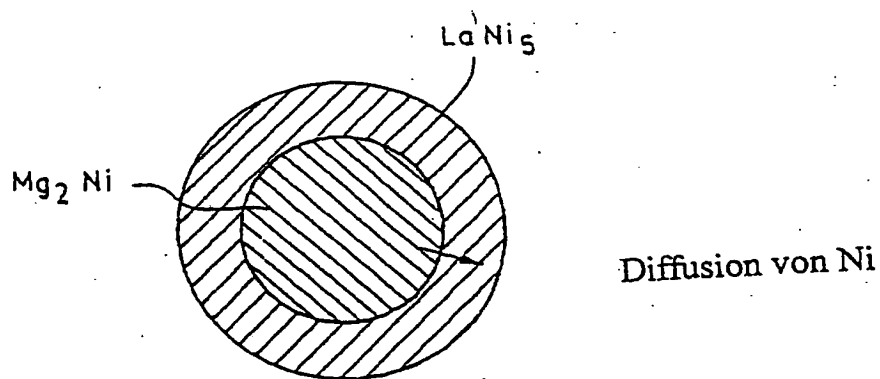
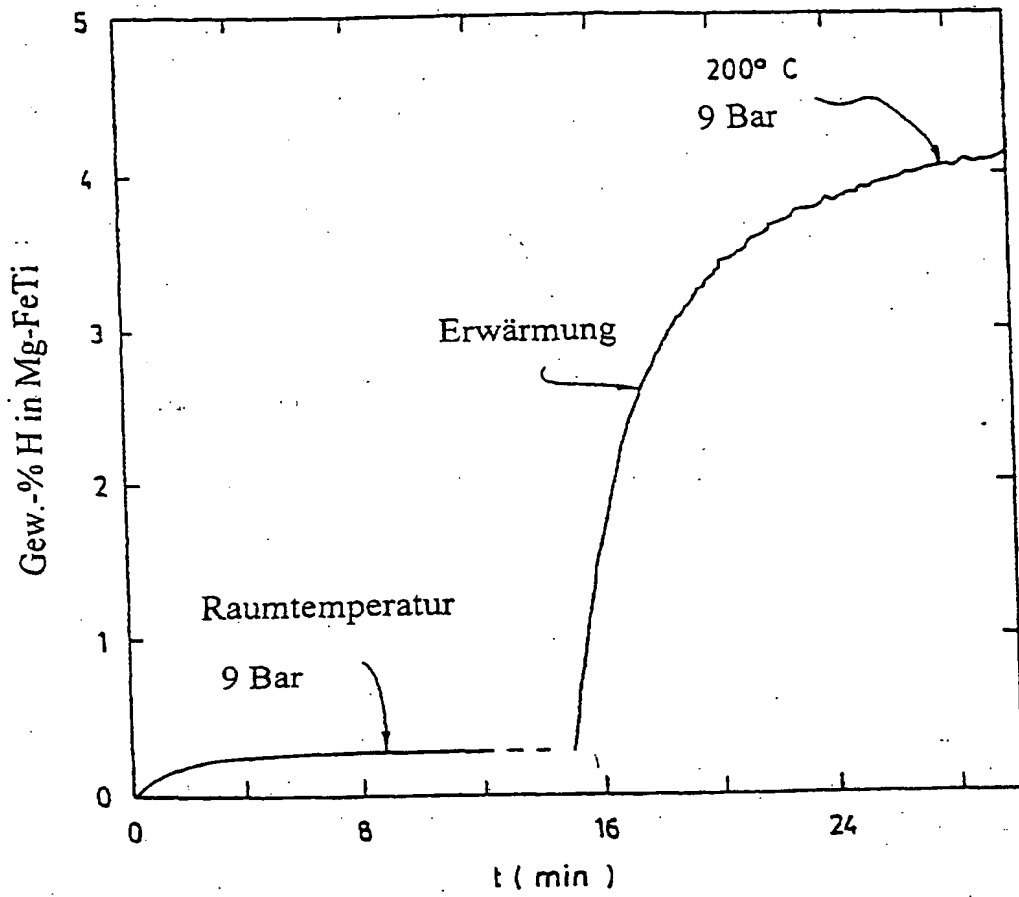


FIG. 2

BEST AVAILABLE COPY

29.08.01

FIG. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)